

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172626  
(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl. C09K 11/80  
C09K 11/00  
G09F 9/00  
H01J 1/63  
H01J 17/04  
H01J 29/20  
H01J 31/12  
H01J 61/44

(21)Application number : 11-362219

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 21.12.1999

(72)Inventor : SUZUKI TERUKI  
SHIIKI MASATOSHI  
OKAZAKI CHOICHIRO

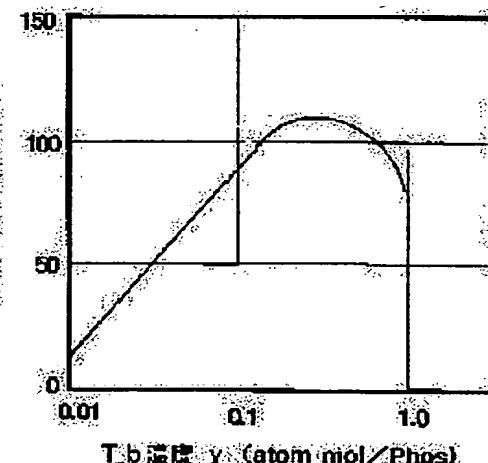
## (54) DISPLAY AND LIGHT EMITTING DEVICE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a Tb-activated rare earth alumino-borate fluorescent substance having a high efficiency under excitation with ultraviolet rays within the vacuum ultraviolet region (wavelength:  $\leq 200$  nm) and low-energy electron beams.

SOLUTION: This fluorescent substance comprises the general compositional formula  $\text{LnAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}$  (wherein Ln is at least one kind of element selected from La, Y, Gd, Lu and Sc), more preferably the compositional formula  $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Tb}_y)\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  (wherein  $0 \leq x \leq 0.85$ ; and  $0.15 \leq y \leq 0.65$ ).

図1



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-172626

(P2001-172626A)

(43)公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51)Int.Cl<sup>7</sup>

C 09 K 11/80  
11/00  
G 09 F 9/00  
H 01 J 1/63  
17/04

識別記号

CPM

F I

C 09 K 11/80  
11/00  
G 09 F 9/00  
H 01 J 1/63  
17/04

テマコト(参考)

CPM 4H001  
A 5C036  
317 5C040  
5C043  
5G435

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-362219

(22)出願日

平成11年12月21日 (1999.12.21)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 鈴木 輝喜

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 鈴木 正敏

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

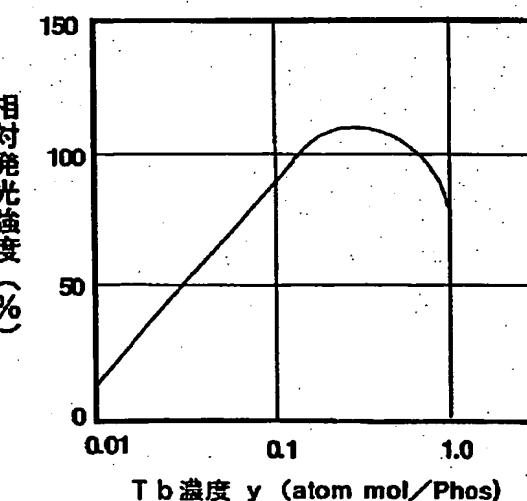
(54)【発明の名称】 表示、発光装置

(57)【要約】

【課題】 真空紫外領域紫外線(波長: 200 nm以下)および低速電子線励起下において効率の高い Tb 付活希土類アルミノ・硼酸塩蛍光体を提供する。

【解決手段】 一般組成式  $LnAl_xB_0_{1-x}Tb_y$  (ただし、LnはLa, Y, Gd, LuおよびScの中から選ばれた少なくとも一種類の元素)、より好ましくは組成式  $(Y_{1-x}Gd_x)Al_xB_0_{1-x}Tb_y$  (ただし、0.85 ≤ x ≤ 0.85, 0.15 ≤ y ≤ 0.65) からなる蛍光体。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】つきの組成式で示される緑色発光希土類アルミノ・硼酸塩蛍光体を含有する蛍光膜から構成されることを特徴とする表示・発光装置。

$\text{LnA}_1, \text{B}, \text{O}_{11} : \text{Tb}$

(ただし、 $\text{Ln}$ は $\text{La}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Lu}$ および $\text{Sc}$ の中から選ばれた少なくとも1種類の元素である)

【請求項2】請求項1における希土類アルミノ・硼酸塩蛍光体が好ましくは次の組成式で示される緑色蛍光体であることを特徴とする表示・発光装置。

$(\text{Y}_{1-x}, \text{Gd}_x, \text{Tb}) \text{A}_1, \text{B}, \text{O}_{11}$

(ただし、 $0 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.65$ である)

【請求項3】プラズマ表示パネルの緑色蛍光膜を構成する緑色発光蛍光体は請求項1または2の蛍光体、2価マンガン付活アルミニン酸バリウム-マグネシウム蛍光体および2価マンガン付活ケイ酸亜鉛蛍光体の中から選ばれた少なくとも1種類の蛍光体からなる蛍光膜を備えたプラズマパネルで構成されることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項4】緑色成分として請求項1または2の緑色蛍光体からなる蛍光膜を有することを特徴とする平面型希ガス放電蛍光ランプ。

【請求項5】緑色成分として請求項1または2の緑色蛍光体からなる蛍光膜を有することを特徴とする三波長型希ガス放電白色蛍光ランプ。

【請求項6】緑色成分として請求項1または2の緑色蛍光体からなる蛍光膜を有することを特徴とする電界放射型ディスプレイ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は真空紫外領域（波長：200nm以下）にある希ガス共鳴紫外線または低速電子線により励起されて緑色に発光する蛍光体を蛍光膜として備えたプラズマ表示装置および希ガス放電発光装置、そして電界放射型ディスプレイ（FED）装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】表示・発光装置の薄型化傾向に伴い、プラズマ表示装置並びに液晶表示装置そして電界放射型ディスプレイ（FED）装置の高性能化が進行している。

【0003】プラズマ表示装置は、希ガスを含む微小放電空間での負グロー領域で発生する紫外線（希ガスとしてキセノンを用いた場合、その共鳴線は147nmである）を励起源として当該放電空間内に配置した蛍光体を発光させることによりカラー表示をする方式である。

【0004】液晶表示装置においては、現在バックライト用として主に使用されている直管型白色蛍光ランプの管径を細くするだけでは対応しきれず、また環境上の水銀レス化の要請もあり、これらの諸問題を解決する対策

として平面型希ガス放電蛍光ランプが開発されており、希ガス共鳴線励起用蛍光体が使用される。一方、電界放射型ディスプレイ（FED）については低速電子線励起用蛍光体が使用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】プラズマ表示装置、希ガス放電発光装置（蛍光ランプ等）および電界放射型ディスプレイ（FED）装置の性能は、蛍光体の性能に依存している部分が大きく、現状ではとりわけ緑色蛍光体（ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ を代表とする）の効率向上が望まれている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 $\text{Tb}$ 付活希土類元素アルミノ・硼酸塩は、高電圧電子線励起下において発光効率の高いことが、フィリップス・リサーチ・レポート（Philips Res. Rep., vol.22, p.481 '67）において報告されていた。本発明者等は、希土類アルミノ・硼酸塩蛍光体の母体を構成する希土類元素の種類、最適 $\text{Tb}$ 濃度そして合成条件を検討した結果、真空紫外領域紫外線並びに低速電子線励起下において発光効率の高い緑色蛍光体を得、本発明に至った。

## 【0007】本発明の蛍光体は、一般組成式が、

$\text{LnA}_1, \text{B}, \text{O}_{11} : \text{Tb}$

(ただし、上式中 $\text{Ln}$ は $\text{La}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Lu}$ そして $\text{Sc}$ の中から選ばれた少なくとも一種類の元素）で表わすことができる緑色発光蛍光体であり、好ましくは次の組成からなる蛍光体である。

【0008】 $(\text{Y}_{1-x}, \text{Gd}_x, \text{Tb}) \text{A}_1, \text{B}, \text{O}_{11}$

(ただし、 $0 \leq x \leq 0.85$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.6$  5)

そして、本発明のプラズマ表示装置、希ガス放電発光装置および電界放射型ディスプレイ（FED）装置は共に上記蛍光体からなる蛍光膜を備えた表示、発光装置である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明者等は高効率 $\text{Tb}$ 付活アルミノ・硼酸塩蛍光体を開発し、これを緑色成分として用いることにより、高効率のプラズマ表示装置、希ガス放電発光装置および電界放射型ディスプレイ（FED）装置を得ることができた。

【0010】表1は $\text{Ln}_{1-x} \text{Tb}_x \text{A}_1, \text{B}, \text{O}_{11}$ において、代表的な希土類元素として $\text{Y}$ および $\text{Gd}$ を取り上げ、希土類元素（ $\text{Ln}$ ）の種類および $\text{Tb}$ 含有量（ $y$ ）を変えた場合の147nmキセノン共鳴線励起下での相対発光強度を示した表である。

【0011】この表から明らかなように、希土類元素が $\text{Y}$ 、 $\text{Gd}$ の場合では、ともに一般に緑色蛍光体として用いられている $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ よりも発光強度の高い蛍光体を得ることができた。

【0012】図1は $\text{Y}_{1-x} \text{Tb}_x \text{A}_1, \text{B}, \text{O}_{11}$ の147nm

キセノン共鳴線励起下での相対発光強度のTb濃度依存性を示した。この図から明らかなように、Tb濃度y=0.15~0.65の範囲でZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mnよりも発光強度の高い蛍光体を得ることができた。

【0013】本発明の代表的蛍光体は次のようにして合成される。まず、蛍光体原料としては、

酸化物等の希土類化合物

酸化テルビウム等のテルビウム化合物

酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物

酸化硼素、水酸化硼素等の硼素化合物

を用い、これらの各原料を組成式に従って秤量、採取し、湿式または乾式で十分よく混合する。なお、希土類原料は共沈原料を用いてもよい。

【0014】この混合物を白金ルツボ、熔融アルミニナルツボ等の耐熱容器に充填し、中性雰囲気ないし空気等の酸化性雰囲気中で徐加熱（加熱速度：200°C/h以下、好ましくは約20°C/h）し、1000~1200°Cの温度で焼成する。この焼成物を粉碎後、1:1HCl水溶液による洗浄を経て水洗、乾燥を行ない、同温度での再焼成を経て本発明の緑色発光蛍光体を得る。

【0015】（実施例1）表1に蛍光体の組成および相対発光強度を示した。このうち試料2の蛍光体は次のよ\*

表1

試料番号	蛍光体組成	相対発光強度 (147nm励起)
1	Y <sub>0.45</sub> Tb <sub>0.15</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	101
2	Y <sub>0.7</sub> Tb <sub>0.3</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	110
3	Y <sub>0.35</sub> Tb <sub>0.65</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	103
4	Gd <sub>0.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	108
5	Y <sub>0.6</sub> Sc <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.3</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	106
6	Y <sub>0.6</sub> Gd <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.3</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	106
7	Y <sub>0.6</sub> Lu <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.3</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	103
8	Y <sub>0.6</sub> La <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.3</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	104
9	Gd <sub>0.6</sub> La <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.3</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	103
比較試料	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn	100

【0020】（実施例2）先に述べた原料を用い、同様な合成プロセスに従い表1に併載した蛍光体（試料4）を合成した。この蛍光体のキセノン共鳴線（147nm）励起下での発光強度は108%と高い値を示した。

【0021】（実施例3）先に述べた原料を用い、同様な合成プロセスに従い表1に併載した蛍光体（試料5、6、7、8および9）を合成した。この蛍光体のキセノン共鳴線（147nm）励起下での発光強度はそれぞれ1

\* うに合成した。即ち、原料として

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 7.90g

Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 5.61g

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 15.29g

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 20.89g

を秤量し、十分均一に混合した後、アルミニナルツボに充填し、空気中、昇温速度30°C/hで1100°Cまで徐加熱し、同温度で2時間焼成した。得られた焼成物を粉碎後、1:1HCl水溶液洗浄、水洗、乾燥を行って蛍光体を得た。

【0016】この蛍光体のキセノン共鳴線（147nm）励起下での発光強度は、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn（比較試料）のそれに対し110%と高効率を示した。

【0017】同様にして表1の試料1および3の蛍光体を合成した。これらの蛍光体のキセノン共鳴線（147nm）励起下での発光強度はそれぞれ101%、103%と高い値を示した。

【0018】図1は、以上の結果を蛍光体の発光強度のTb含有量（y）依存性として示したものである。この図から明らかなようにTbの有効範囲は0.15≤y≤0.65であることがわかる。

【0019】

【表1】

0.6、106、103、104および103%と高い値を示した。

【0022】（実施例4）青色蛍光体として2価Eu付活アルミニ酸バリウム・マグネシウム蛍光体を、緑色蛍光体として本発明になるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、そして赤色蛍光体には3価Eu付活酸化イットリウム蛍光体を用いて希ガス（キセノンガス）放電白色蛍光ランプを製作した。このランプは緑色蛍光体のみを2価Mn

付活珪酸亜鉛蛍光体に換えて製作した従来品に比較して高発光効率を有するものであった。

【0023】(実施例5)青色蛍光体として2価Eu付活アルミニ酸バリウム・マグネシウム蛍光体を、緑色蛍光体として本発明になる $Y_{1-x}Tb_xA_1B_1O_4$ を、そして赤色蛍光体には3価Eu付活硼酸イットリウム・ガドリニウム蛍光体を用いて平面型希ガス(キセノンガス)放電白色蛍光ランプを製作した。このランプは緑色蛍光体のみを2価Mn付活珪酸亜鉛蛍光体に換えて製作した従来品に比較して高発光効率を有するものであつた。

【0024】(実施例6)青色蛍光膜を構成する青色蛍光体として2価Eu付活アルミニ酸バリウム・マグネシウム蛍光体を、緑色蛍光膜を構成する緑色蛍光体として本発明の $Y_{1-x}Tb_xA_1B_1O_4$ を、そして赤色蛍光膜を構成する赤色蛍光体には3価Eu付活硼酸イットリウム・ガドリニウム蛍光体を用いてプラズマディスプレイパネルを製作した。このパネルは緑色蛍光体のみを2価Mn付活珪酸亜鉛蛍光体に換えて製作した従来品に比較して高発光効率を有するものであった。

【0025】(実施例7)本実施例では、まず蛍光膜を形成するガラス基板の内面に均一な透明電極を形成し

\*た。次に、青色蛍光膜を構成する青色蛍光体として2価Eu付活アルミニ酸バリウム・マグネシウム蛍光体を、緑色蛍光膜を構成する緑色蛍光体として本発明の $Y_{1-x}Tb_xA_1B_1O_4$ を、そして赤色蛍光膜を構成する赤色蛍光体として3価Eu付活酸化イットリウム蛍光体を順次形成した。

【0026】このガラス基板と微少な電子線源が作り込んであるもう一つのガラス基板を合わせて封着し、真空排気後に10型の電界放射型ディスプレイ(FED)パネルを製作した。

【0027】このパネルは従来のFEDパネルより高輝度の特性を示した。このパネルを用いて、表示パネルを構成し、テレビ、ビデオ、自動車などのディスプレイシステムとして使用したところ、よい表示品質が得られることが確認した。

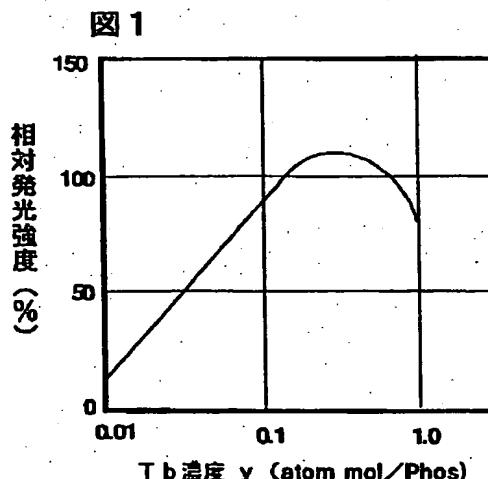
【0028】

【発明の効果】本発明の緑色発光蛍光体およびこれを用いた表示、発光装置は発光効率が高く、性能の高い特性を有するものである。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】組成式 $Y_{1-x}Tb_xA_1B_1O_4$ の相対発光強度のTb含有量依存性を示した特性図。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.  
H01J 29/20  
31/12  
61/44

識別記号

F I  
H01J 29/20  
31/12  
61/44

マーク(参考)  
C  
N

(72)発明者 岡▲崎▼ 喬一郎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

F ターム(参考) 4H001 CA04 CA05 CA07 XA05 XA08  
XA12 XA13 XA14 XA21 XA30  
XA39 XA56 XA57 XA64 XA71  
YA25

5C036 EE01 EF01 EF06 EF09 EG36  
EH12

5C040 GG08 MA03

5C043 AA02 CC09 CC16 CD08 DD28  
EA19 EB04 EC06 EC17

SG435 AA00 BB01 BB06 EE29 HH06